

e3

S1 1 PN="10-125583"  
?t 1/5/1 .

1/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05842483 \*\*Image available\*\*  
X-RAY MASK

PUB. NO.: 10-125583 [JP 10125583 A]  
PUBLISHED: May 15, 1998 (19980515)  
INVENTOR(s): OKADA IKUO  
SEKIMOTO MISAO  
MATSUDA KOREHITO  
SAITO YASUNAO  
OKUBO TAKASHI

APPLICANT(s): NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> [000422] (A Japanese  
Company or Corporation), JP (Japan)  
N T T ADVANCE TECHNOL KK [000000] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 08-282181 [JP 96282181]

FILED: October 24, 1996 (19961024)

INTL CLASS: [6] H01L-021/027; G03F-001/16

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 29.1 (PRECISION  
INSTRUMENTS -- Photography & Cinematography)

JAPIO KEYWORD:R115 (X-RAY APPLICATIONS)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the defects in an X-ray mask.

SOLUTION: A protective film 3 which is made of SiO(sub 2) and whose  
thickness is about 10-100nm is formed on the surface of a membrane 2 and a  
catalyst film 4 with a thickness of 10-50nm is formed on it. The protective  
film 3 avoids the mutual diffusion in the contact surface between the  
catalyst film 4 and the membrane 2 and the diffusion of sodium ions from  
the membrane 2. Further, the catalyst film 4 is made of titanium dioxide  
and shows the photocatalysis.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-125583

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 21/027  
G 0 3 F 1/16

識別記号

F I  
H 0 1 L 21/30 5 3 1 M  
G 0 3 F 1/16 A

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-282181

(22) 出願日 平成8年(1996)10月24日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(71) 出願人 000102739

エヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジー  
株式会社  
東京都武蔵野市御殿山1丁目1番3号

(72) 発明者 岡田 育夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山川 政樹

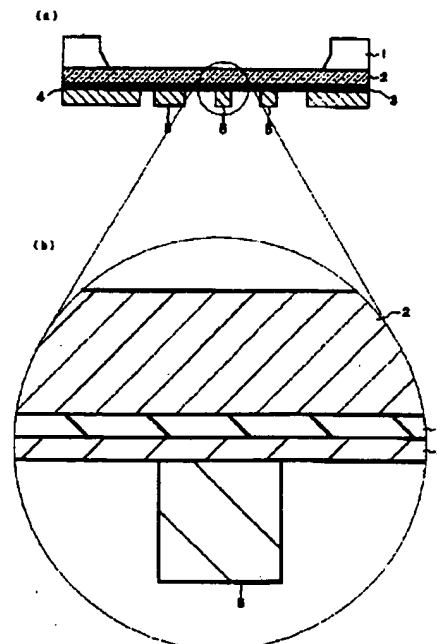
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 X線マスク

(57) 【要約】

【課題】 X線マスクにおける欠陥発生を抑制できるようにすることを目的とする。

【解決手段】 メンブレン2表面には $\text{SiO}_2$  からなる厚さ10～100nm程度の保護膜3が形成され、この上に厚さ10～50nmの触媒膜4が形成されている。保護膜4は、触媒膜5とメンブレン2との接触面における相互拡散や、メンブレン2からのナトリウムイオンの拡散を防いでいる。また、触媒膜4は、2酸化チタンからなり光触媒作用を有している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線を透過する基板と、前記基板表面に形成されたX線を吸収する材料からなるマスクパターンとからなり、前記マスクパターンによるX線像を被露光面に転写するためのX線マスクにおいて、前記基板表面の少なくとも露出している面に形成された光触媒作用を有する触媒膜を備えたことを特徴とするX線マスク。

【請求項2】 請求項1記載のX線マスクにおいて、前記触媒膜は、前記マスクパターンを覆うように形成されていることを特徴とするX線マスク。

【請求項3】 請求項1または2記載のX線マスクにおいて、前記触媒膜は、前記基板裏面に形成されていることを特徴とするX線マスク。

【請求項4】 請求項1～3いずれか1項記載のX線マスクにおいて、前記触媒膜は、金属酸化物を含む材料から構成されていることを特徴とするX線マスク。

【請求項5】 請求項4記載のX線マスクにおいて、前記金属酸化物は、チタンの酸化物およびそれを含む合金もしくは化合物を含む材料から構成されていることを特徴とするX線マスク。

【請求項6】 請求項1～3いずれか1項記載のX線マスクにおいて、前記触媒膜は、金属硫化物を含む材料から構成されていることを特徴とするX線マスク。

【請求項7】 請求項1～6いずれか1項記載のX線マスクにおいて、前記触媒膜からの拡散および前記触媒膜への他の材料の侵入を防ぐための保護膜は、前記触媒膜下に形成されていることを特徴とするX線マスク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、半導体装置製造プロセスにおけるX線露光において用いられるX線マスクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】X線を用いた露光方法は、0.2 $\mu$ m以下の寸法領域に対応した量産技術として期待されている。このX線露光は、図3に示すようなX線マスクが用いられる。X線マスクは、図3に示すように、支持体31上にメンブレン膜32が形成されている。このメンブレン膜32は、SiN、SiC、Si、もしくはダイヤモンドなどのX線を透過する材料からなり、その厚さは1～2 $\mu$ m程度である。そして、このメンブレン膜32上に、マスクパターン33が形成されている。マスクパターン33は、金やタングステンあるいは tantalumなどの重金属もしくはそれらの化合物などからなり、その厚さは0.2～1 $\mu$ m程度である。

【0003】一方、このX線マスクに対向して被露光基板34が配置されている。これらの間隔は、10～30 $\mu$ m程度である。被露光基板34のX線マスクに対向する表面には、X線に感光するレジスト膜35が形成されている。そして、X線マスク側よりX線36を照射することで、X線マスクのマスクパターン33が被露光基板34上のレジスト膜35に転写されることになる。このとき、照射するX線36の波長は0.6nmから1.2nmであり、X線エネルギーとしては1keVから2keVとなっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、X線に感光するレジスト膜35は、有機高分子材料であるので、波長が1nm前後のX線が照射されると、その一部は分解されて蒸発する。そして、この蒸発によって発生する有機ガス37は、約10～30 $\mu$ m離れたX線マスク表面のメンブレン32やマスクパターン33に接することになる。そして、この有機ガス37は、メンブレン32表面で固化して有機物の塊38となる。X線マスクと被露光基板34との間に、空気やヘリウムガスが存在していても、蒸発により発生した有機ガス37は、10<sup>-8</sup>秒以下の短時間で拡散してメンブレン32表面に到達する。

【0005】従って、X線マスク表面は、X線露光の間は常に上述した有機ガスにさらされていることになる。そして、X線露光処理を数枚おこなえば、上述した有機物の塊は、数 $\mu$ mの大きなものとなり、露光時にはこれが被露光基板上に転写されることになる。すなわち、この有機物の塊がX線マスク上の欠陥となる。また、これらX線マスクの雰囲気中に含まれる硫化物などの不純物がX線で反応し、その反応物の塊がX線マスク裏面や表面に析出する場合もある。この析出した塊も、X線露光時には被露光基板上に転写されることになり、X線マスク上の欠陥となる。

【0006】上述したように、X線マスクの露光領域に異物が発生しやすい状況では、露光後に必ずX線マスクの検査が必要となる。特に、X線で分解しやすいレジストを使用する場合は、X線マスクの検査をより頻繁に行う必要がある。このように、X線マスクの検査回数の増加は、露光工程の生産性を低下させることになる。また、このX線マスクの検査において異物付着が検出された場合は、その異物を洗浄などにより除去する必要がある。X線露光工程の生産性をより低下させることになる。そして、その異物が除去できない場合、そのX線マスクは使用できなくなり、破棄せざるを得ない。

【0007】この発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、X線マスクにおける欠陥発生を抑制できるようにすることを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明のX線マスクは、X線を透過する基板の少なくとも露出している面に

光触媒作用を有する触媒膜を設けるようにした。触媒膜にX線が照射されると触媒膜は励起され、その表面に存在する物質は酸化されやすくなる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下この発明の実施の形態を図を参照して説明する。

実施の形態1. 図1は、この発明の実施の形態におけるX線マスクの構成を示す断面図である。図1に示すように、X線露光領域が開放されたシリコンからなる支持体1に、X線を透過するメンブレン（基板）2が被着している。メンブレン2表面には $\text{SiO}_2$ からなる厚さ10～100nm程度の保護膜3が形成され、この上に厚さ10～50nmの触媒膜4が形成されている。

【0010】保護膜3は、触媒膜4とメンブレン2との接触面における相互拡散や、メンブレン2からのナトリウムイオンの拡散を防いでいる。なお、保護膜3として、 $\text{SiN}$ からなる膜を用いるようにしてもよく、これらの材料に限るものではない。また、触媒膜4は、2酸化チタンからなり光触媒作用を有している。なお、50nm程度の膜厚の2酸化チタン膜はX線の透過率が95%以上あり、触媒膜4を形成してもX線マスクの機能を阻害することはない。そして、この触媒膜4上に、金やタングステンあるいはタンタルなどの重金属もしくはそれらの化合物などからなるマスクパターン5が形成されている。

【0011】上述の構成により、メンブレン2表面のX線透過領域に有機物からなる異物が付着しても、X線露光時にX線が照射されることで、その異物が分解され除去される。光触媒作用を有する触媒膜4では、それを構成する材料のバンドギャップより大きいエネルギーが与えられと励起する。2酸化チタンのバンドギャップエネルギーは約3.2eVであり、X線照射により励起される。そして、その表面においては強い還元作用や酸化作用が生じる。このため、表面に有機物などがあると、それは酸化され分解される。

【0012】以上のことにより、X線が照射されることによりレジストから発生した有機ガスがメンブレン2に接触し、ここで固化して有機物の塊が生成しても、この有機物の塊は光触媒作用により2酸化炭素と水素ガスとに分解される。また、雰囲気にある水分や硫化物などと発生した有機ガスとの反応による異物生成、または、雰囲気中の硫化物などがX線によって分解されてメンブレン2表面に析出する異物生成も、X線が照射された触媒膜4の光触媒反応により、防止することができる。

【0013】実施の形態2. この実施の形態2では、マスクパターンにも触媒膜を設けるようにしたものである。図2(a)は、この実施の形態2におけるX線マスクの一部構成を示す断面図である。図2(a)に示すように、メンブレン2表面およびこの上に形成されたマスクパターン5を覆うように、保護膜3aが形成されてい

る。そして、この保護膜3a上に触媒膜4aは形成されている。

【0014】ところで、マスクパターン5上に異物が存在しても、X線露光によるパターン転写には影響がない。しかし、拡散してきた有機ガスにより発生する有機物の塊は、X線露光が続けられると、徐々に大きくなり、ついにはマスクパターン5より大きくなってはみ出していくことになる。このように、マスクパターン5上であっても、これよりはみ出して存在する異物は、X線露光によるパターン転写に悪影響を及ぼすため、X線マスク上の欠陥となる。

【0015】ここで、この実施の形態2のように、マスクパターン5上に、これを覆うように触媒膜4aが形成されていれば、マスクパターン5上に発生する異物も分解することが可能となる。X線は、マスクパターン5もある程度透過するため、X線露光時において、マスクパターン5上の触媒膜4aにもX線が照射されることになる。そして、このようにX線が照射されれば、触媒膜4a表面における触媒作用は発揮される。そして、雰囲気にある水分や硫化物などが発生した有機ガスと反応による異物生成、または、雰囲気中の硫化物などがX線によって分解されてメンブレン2表面やマスクパターン5上に析出する異物生成も、X線が照射された触媒膜4aの光触媒反応により防止することができる。

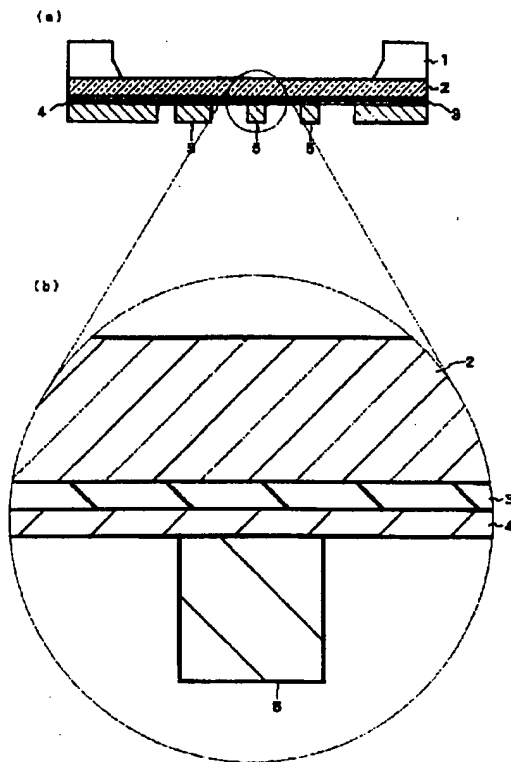
【0016】なお、上述の実施の形態1、2において、触媒膜は、保護膜を介してメンブレン上に形成するようにしている。この保護膜により、触媒膜とメンブレンとの接触面における相互拡散や、メンブレンからのナトリウムイオンの拡散を防いでいる。その相互拡散やナトリウムイオンにより触媒膜は劣化するが、保護膜の存在によりその劣化を防ぐことができる。したがって、メンブレンを構成する材料が触媒膜の材料と相互拡散しにくい場合や、メンブレンを構成する材料中にナトリウムなどの不純物が含まれていなければ、保護膜を用いる必要はない。すなわち、図2(b)に示すように、メンブレン2およびマスクパターン5上に、直接触媒膜4aを設けるようにしても良い。

【0017】なお、上記実施の形態1、2では、触媒膜の材料として2酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を用いているようにしているが、これに限るものではない。触媒膜の材料としては、 $\text{TiO}_2$ を含む他の合金や化合物でも良い。例えば、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ などでも良い。また、これらと金などの他の金属との合金や化合物でも良く、X線照射により光触媒作用を起こす材料を用いればよい。また、その光触媒作用を有する材料として、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ などの金属酸化物を用いるようにしても良い。また、 $\text{ZnS}$ や $\text{CdS}$ などの金属硫化物などでも良い。ただし、2酸化チタンやこれを含む材料の方が、光触媒作用がより高く発揮される。

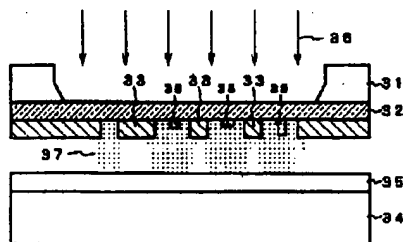
## 【0018】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、X線を透過する基板表面の少なくとも露出している面に光触媒作用を有する触媒膜を設けるようにした。触媒膜にX線が照射されると触媒膜は励起され、その表面に存在する物質は酸化されやすくなる。このため、X線マスク表面に付着した有機物からなる異物は、X線露光時などX線が照射されているときは酸化され分解される。従って、この発明によれば、X線マスクにおける欠陥発生を抑制できるという効果を有する。

【図1】



【図3】



## 【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態におけるX線マスクの構成を示す断面図である。

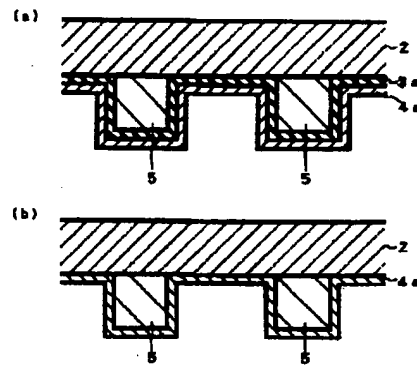
【図2】 図2は、この実施の形態2におけるX線マスクの一部構成を示す断面図である。

【図3】 X線露光の構成を示す説明図である。

## 【符号の説明】

1…支持体、2…メンブレン、3…保護膜、4…触媒膜、5…マスクパターン。

【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 関本 美佐雄  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内  
(72)発明者 松田 維人  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 斉藤 保直  
東京都武蔵野市御殿山一丁目1番3号 エ  
ヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジ株  
式会社内  
(72)発明者 大久保 高志  
東京都武蔵野市御殿山一丁目1番3号 エ  
ヌ・ティ・ティ・アドバンステクノロジ株  
式会社内